3. *Ueber die Depolarisationsgeschwindigkeit von Electroden und über Dielectricitätsconstanten bei tiefen Temperaturen; von Richard Abegg.*

(Aus dem Institut für physik. Chemie zu Göttingen.)

Neuerdings haben Dewar und Fleming¹⁾ Dielectricitätsconstanten von verschiedenen gefrorenen Electrolyten bei tiefen Temperaturen bis zum Siedepunkt flüssiger Luft hinab zu messen versucht und dabei höchst merkwürdige Resultate gewonnen. Ihre Messmethode beruhte darauf, dass sie aus der galvanometrisch gemessenen Grösse des intermittirenden Ladungsstromes eines Condensators, mit dem gefrorenen Electrolyten als Dielectricum, dessen Capacität und daraus die Dielectricitätsconstante des Dielectricums bestimmten. Die Methode erschien den beiden Forschern als einwandsfrei, solange Ladungs- und Entladungsstrom des Condensators gleich gross und unabhängig von vor das Galvanometer geschalteten Widerständen waren.

Bei einer Besprechung der erwähnten Resultate mit meinem Freunde Prof. Nernst entstand die Vermuthung, dass eine durch den Ladungsstrom bedingte *Polarisation* die Capacität eines solchen „Electrolytcondensators“ sehr viel höher erscheinen lassen würde, und auch der Entladungsstrom dieses Condensators durch einen Depolarisationsstrom erheblich verstärkt werden kann und zwar bis zur Stärke des Ladungsstromes, wenn die durch einen Ladungsstromstoss hervorgerufene Polarisation in ihrem vollen Betrag bis zu der während der Strompause erfolgenden Entladung des Condensators erhalten bleibt, mit anderen Worten, wenn die freiwillige Depolarisation des Condensators sehr langsam vor sich geht.

Nach diesen Erwägungen könnte also die von Dewar und Fleming beobachtete Capacität ihrer „Electrolytcondensatoren“ nicht nur aus *dielectrischer*, sondern zu unberechenbaren Beträgen auch aus *Polarisationscapacität* bestehen und

1) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**, p. 299.

diese Möglichkeit wird um so wahrscheinlicher, wenn die Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur so klein wird, dass sie die Gleichheit von Dewar und Fleming's Ladungs- und Entladungsstrom erklärt.

Es ist zunächst a priori mehr als wahrscheinlich, dass die *Depolarisation* ihrem Wesen nach mit einer *Diffusion* identisch ist, sei es nun, dass die Polarisation durch eine Anhäufung von Ionen in den Electroden bedingt wird, die bei der Depolarisation wieder in die Lösung eintreten, oder dass Konzentrationsänderungen in der Nähe der Electroden, die bei der Depolarisation wieder rückgängig werden, die electromotorische Gegenkraft der Polarisation verursachen. Da nun

die Diffusionsgeschwindigkeit bekanntermaassen in hohem Grade von der Temperatur abhängt und mit ihr rapide sinkt, so lässt sich bereits vermuthen, dass die Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur sehr gering werden wird. Die nachfolgenden Messungen werden dies bestätigen.

Als Electrolyt wurde concentrirte Salzsäure mit Zusatz von etwas Alkohol, sodass dies

Gemisch bei -80° noch nicht erstarrt, zwischen unplatinirten Platinelectroden verwandt. Die mit Schmelzglas in constantem Abstand gehaltenen Electroden befanden sich neben einem Thermometer in einem verkorkten Rohr, welches in einem Dewar'schen Vacuumbecher in ein Aetherbad tauchte; dies wurde entweder auf Zimmertemperatur belassen, oder durch Eintragen fester Kohlensäure auf -80° abgekühlt. Die electrische Anordnung der Zelle *Z* ergiebt sich aus nebenstehender Skizze.

Ein Accumulator *A* ist in einen grossen Widerstand *BC* geschlossen, sodass zwischen *B* und einem Gleitcontact an einem beliebigen Punkt *D* (*D'*) zwischen *B* und *C* eine beliebige Spannung unterhalb 2 Volt hergestellt und mittels des Voltmeters *V* gemessen werden kann. Mit derselben Spannung,

die das Voltmeter V anzeigt, geht der Strom parallel der Voltmeterleitung ebenfalls zwischen B und D , bez. D' , mittels eines Stromschlüssels S unterbrechbar, durch ein Galvanometer G und die Polarisationszelle Z .

Es wurde nun in der Weise verfahren, dass Ströme von variabler Spannung P (durch passende Einstellung von D), deren Betrag an V abzulesen, zur Polarisierung der Zelle Z benutzt wurden. Der anfangs beträchtliche, alsbald durch Ausbildung der Polarisationsgegenkraft zurückgehende Ausschlag des Galvanometers G zeigt durch sein Stationärwerden das für die betreffende Spannung P^1) erreichbare Maximum der Polarisation an, welches, nach der Kleinheit des Reststromes zu schliessen, fast völlig den Betrag $-P$ erreicht. Wird nun der Stromschlüssel S geöffnet und so der polarisierende Strom unterbrochen, so geht die Nadel des Galvanometers G auf Null zurück und die freiwillige Depolarisation von Z beginnt im Moment der Oeffnung von S . Wieweit dieselbe in bestimmter Zeit vorgeschritten ist, lässt sich nun auf folgende Art leicht bestimmen: Man verschiebt den Gleitcontact von D nach D' und verringert so die Spannung des polarisierenden Stromes von P auf P' . Schliesst man nun S nach gemessener Zeit wieder und bringt dadurch an Z die neue polarisierende Kraft P' (gleichgerichtet, aber kleiner als P), so zeigt ein Ausschlag von G im Sinne des polarisierenden Stromes an, dass die nach dieser Zeit noch vorhandene Gegenkraft der Polarisation schon kleiner als P' ist, während sie beim Oeffnen des polarisierenden Stromes sehr nahe dessen Spannung P besass. Erfolgt aber beim Schliessen von S ein Ausschlag von G entgegengesetzt dem Sinne des polarisierenden Stromes P' so ist zu dieser Zeit die Gegenkraft der Polarisation von Z noch grösser als P' , also von P noch nicht auf P' gesunken.

Auf diese Weise sind die Zahlen folgender Tabelle erhalten, in welcher P und P' die obige Bedeutung besitzen, $\Delta\pi$ den Betrag der Depolarisation, ob $>$ oder $<$ ($P - P'$) und t die Zeit, während welcher die Depolarisation vor sich gehen konnte, also der Schlüssel S geöffnet war:

1) Da der Spannungsverlust in G (ca. 100 Ohm Widerstand) zu vernachlässigen ist, darf die durch V angezeigte Spannung P als an der Zelle Z wirksame polarisierende Kraft angesehen werden.

Temperatur der Zelle Z
+ 15,5°.

P	P'	$\Delta \pi$	t
0,2 Volt	0,17 Volt	< 0,03 Volt	10 Minuten
0,4	0,35	ca. = 0,05	2
0,6	0,55	> 0,05	1
0,6	0,50	> 0,10	1
0,6	0,45	> 0,15	1
0,6	0,45	> 0,15	$\frac{1}{2}$
0,8	0,70	> 0,10	$\frac{1}{2}$
0,8	0,60	< 0,20	$\frac{1}{4}$
0,8	0,70	> 0,10	$\frac{1}{4}$
0,9	0,70	> 0,20	$\frac{1}{2}$
0,9	0,70	> 0,20	$\frac{1}{4}$

Temperatur der Zelle Z
- 87°.

P	P'	$\Delta \pi$	t
0,8 Volt	0,77 Volt	< 0,03 Volt	1 Minuten
0,9	0,80	< 0,10	1
0,9	0,85	< 0,05	1
0,9	0,87	< 0,03	1
0,9	0,87	< 0,03	4
1,0	0,95	ca. = 0,05	1
1,0	0,90	< 0,10	$\frac{1}{2}$
1,0	0,95	$\leq$ 0,05	$\frac{1}{4}$
1,0	0,85	< 0,15	$\frac{1}{2}$
1,3	1,20	< 0,10	$\frac{1}{4}$
1,3	1,20	< 0,10	$\frac{1}{2}$
1,3	1,25	> 0,05	$\frac{1}{4}$
1,4	1,30	> 0,10	$\frac{1}{2}$
1,4	1,25	< 0,15	$\frac{1}{8}$
1,4	1,20	< 0,20	$\frac{1}{2}$
1,4	1,20	< 0,20	1
1,4	1,20	< 0,20	10
1,45	1,20	< 0,25	$\frac{1}{2}$
1,45	1,25	< 0,20	$\frac{1}{3}$
1,45	1,25	ca. = 0,20	$\frac{1}{2}$

Ein ungefährer Vergleich der Grössenordnung der Depolarisationsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher und tiefer Temperatur ergibt sich unzweifelhaft aus obigen Beobachtungen. So ist z. B. bei der polarisirenden Kraft $P = 0,9$ Volt der Abfall der Polarisation $\Delta\pi$ bei 15° in $\frac{1}{4}$ Min. über $0,2$ Volt, während er bei -87° in 4 Min. noch nicht $0,03$ Volt beträgt, also in der 16fachen Zeit noch nicht $\frac{1}{7}$. Nimmt man etwa in diesen Fällen statt der Ungleichungen für $\Delta\pi$ die Gleichheit mit $P - P'$ an und ferner Proportionalität zwischen $\Delta\pi$ und t , zwei Annahmen, die sicher stark ausgleichend auf die Werthe von $\Delta\pi_{(15^\circ)}$ und $\Delta\pi_{(-87^\circ)}$ wirken, so ergibt sich als Mindestverhältniss für die Depolarisationsgeschwindigkeit bei 15° und -87° $\Delta\pi_{15^\circ} : \Delta\pi_{-87^\circ} > 112$. Es ergibt sich also zweifellos, dass bei der Temperatur von ca. -88° , und natürlich a fortiori bei noch viel tieferen Temperaturen, wie sie Dewar und Fleming¹⁾ benutzten, die Polarisation sich sehr lange annähernd constant erhält, sodass die Stärke des polarisirenden und depolarisirenden Stromes während geraumer Zeit ebenso gleich sein müssen, wie Ladungs- und Entladungsstrom eines idealen Condensators.

Der Unterschied eines solchen „Polarisations-“ und eines dielectricischen Condensators besteht jedoch darin, dass ersterer nur für Spannungen unterhalb des Zersetzungspunktes des Electrolyten ideal isoliren kann und für solche geringe Spannungen des Ladungsstromes sind die Messungen von Dewar und Fleming sicherlich dem obigen Einwand unterworfen und können keinen Anspruch darauf machen, die Dielectricitätsconstanten der Electrolyte darzustellen. Wie gross die Zersetzungsspannungen von Electrolyten bei solch niedrigen Temperaturen sind, ist zwar nicht sicher bekannt, ebenso wenig wie dieselbe sich mit dem Lösungsmittel ändert, doch hat man Grund anzunehmen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Grössenordnung von 1 — 3 Volt nicht wesentlich geändert wird.

Bei Durchsicht des Zahlenmaterials von Dewar und Fleming ergibt sich nun, dass, soweit die Spannung des Ladestromes angegeben ist, gerade bei der niedrigsten, $1,43$ Volt,

1) Dewar u Fleming, l. c.

die ungeheuerlichsten Werthe der „Dielectricitätsconstanten“ erhalten wurden, auch sind in einigen Serien sehr auffällige Sprünge in der Grössenordnung der „Dielectricitätsconstanten“ bei Aenderung der Ladestromspannung bemerkbar (wie bei Kaliumcyanid 5 Proc., Ammoniak (0,88)); andererseits machen die mit der höchsten Spannung, ca. 100 Volt, erhaltenen Werthe den wenigst abnormen Eindruck.

Mit obigem ist das Vorhandensein einer höchst erheblichen Fehlerquelle in den besprochenen Messungen der Dielectricitätsconstanten von Electrolyten als sehr wahrscheinlich nachgewiesen worden, und es ist deshalb von grossem Interesse, die entsprechenden Messungen mit einer anderen einwandsfreien Methode zu wiederholen, was auch hier beabsichtigt wird, sobald eine Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft zur Verfügung steht.

Als unmittelbares Ergebniss der Versuche über Depolarisationsgeschwindigkeit erhellt die Möglichkeit, sich in den „Electrolyt-“ oder „Polarisationscondensatoren“ bei tiefen Temperaturen nahezu *ideale Condensatoren für geringe Spannungen* von *enormer Capacität* zu verschaffen.

Die Anschauung, dass für die Polarisation die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich ist, lässt sich übrigens durch Messung der *Polarisationscapacität* in interessanter Weise prüfen, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht, die von Nernst und Salomon¹⁾ angegeben ist:

Für je einen Stromstoss von gegebener Intensität wird stets gemäss dem Faraday'schen Gesetz die Menge der zu den Electroden hintransportirten und die Polarisation bedingenden Ionen die gleiche sein, unabhängig von der Temperatur. Mit jeder solchen Störung der gleichmässigen Vertheilung der Ionen muss jedoch die diese Konzentrationsstörung wieder rückgängig machende (depolarisirende) Diffusion sich geltend machen, sodass eine constante Polarisation als ein stationärer Zustand zwischen diesen beiden einander entgegengerichteten Kräften zu betrachten ist, soweit nicht noch die Wirkung einer electrischen Doppelschicht mit in Betracht kommt.

1) Salomon, Zeitschr. f. Electrochem. 3. 264. 1896.

Da nun die Diffusion bei tiefen Temperaturen viel geringer als bei höheren ist, so wird sie bei jenen auch viel langsamer, als bei diesen, einen Concentrationsausgleich verursachen, bez. viel schwächer der Ausbildung einer gewissen Concentrationsänderung entgegenwirken. Demnach wird ein und dieselbe Strommenge bei tiefen Temperaturen eine grössere Concentrationsänderung an den Electroden, d. h. eine höhere Polarisation hervorbringen, oder, wenn wir die Polarisation als gegeben betrachten, so wird bei tieferen Temperaturen eine geringere Strommenge als bei höheren dieselbe Polarisation hervorbringen. Dies ist aber identisch damit, dass *die Polarisationscapacität gleichzeitig mit der Temperatur abnimmt.*

Ich habe diese Folgerung geprüft, indem ich nach der Methode von Nernst¹⁾ die Polarisationscapacität des in den anderen mitgetheilten Versuchen benutzten Platincondensators mit der gleichen alkoholischen Salzsäure maass; es ergab sich dieselbe

bei $+ 22^{\circ}$ zu 34,4 Mikrofara^d,
 bei $- 85^{\circ}$ zu 19,0 „ „²⁾

Die Salzsäure war bei dieser Temperatur noch flüssig; es lässt sich erwarten, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo der Electrolyt fest ist, infolge der sicherlich noch viel geringeren Diffusionsgeschwindigkeit die Polarisationscapacität noch sehr erheblich verkleinert wird, sodass nur ungeheuer geringe an die Electroden zu transportirende Ionenmengen dazu gehören werden, um Polarisation zu veranlassen.

Dies erklärt gleichzeitig, weshalb die von Dewar und Fleming gefundenen Werthe so klein sind, was sie als *Polarisationscapacitäten* sicherlich sind, während sie als dielec-

1) Vgl. Gordon, Wied. Ann. 61. p. 1. 1897.

2) Derselbe Platincondensator, statt mit Salzsäure, mit Aether (D.E. = 4,2) gemessen, ergab (nach gleicher Methode, nur ohne Compensationswiderstand) eine *dielectrische* Capacität von $< 10^{-4}$ Mikrofara^d. Der enorme Unterschied dieser und der Polarisationscapacität (Verhältniss $> 2 \cdot 10^5$) zeigt, wie sehr selbst kleine Polarisation dielectrische Messungen beeinflussen und fälschen kann.

trische Capacitäten natürlich als abnorm hohe Werthe würden gelten müssen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, auf einige Bemerkungen von Dewar und Fleming¹⁾ gegen meine Arbeit über Dielectricitätsconstanten bei tiefen Temperaturen²⁾ einzugehen. Sie finden die Aufstellung der Formel (p. 58)

$$D = c \cdot e^{-\frac{T}{190}}$$

als eine „etwas voreilige Verallgemeinerung“, obwohl dieselbe von mir ausdrücklich und mit allem Vorbehalt für die dort untersuchten *Flüssigkeiten* aufgestellt wurde, wie jeder unbefangene Leser finden wird.

Meine Voreiligkeit finden die englischen Forscher jedenfalls in der Nichtübereinstimmung meiner Formel mit den von ihnen gefundenen Werthen für die betreffenden *festen* Substanzen und übersehen dabei, dass meine Formel nur für *flüssige* Stoffe gelten soll, was in meiner Arbeit zwar mehrfach gesagt, aber für flüchtige Leser vielleicht nicht mit dem nöthigen Nachdruck hervorgehoben wurde, wenn auch z. B. von der „imaginären“ Dielectricitätsconstante des „Wassers“ (nicht des „Eises“) bei Temperaturen unter 0° die Rede ist.

Aus den oben charakterisirten Messungen von Dewar und Fleming die Ungültigkeit meiner Formel zu entnehmen, sehe ich keine Veranlassung, vielmehr halte ich ihre Prüfung für weitere Temperaturintervalle und andere *Flüssigkeiten* nach wie vor für wünschenswerth und hoffe selbst in einiger Zeit dazu beitragen zu können.

Nachtrag.

1. In einer neuesten Arbeit veröffentlichen Dewar und Fleming eine Serie Bestimmungen der Dielectricitätsconstante von Eis bis aufwärts zu 0°. Oberhalb — 87° wandten sie Ladungsströme von 1,434 Volt Spannung an. Ich bestimmte die Grösse nach der Nernst'schen Methode und stelle neben meinen Werth D_A den aus oben genannter Serie von Dewar und Fleming interpolirten $D_{D \text{ u. } F}$.

1) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**. p. 329. 1897.

2) Abegg, Wied. Ann. **60**. p. 54 ff. 1897.

Eis.		
T	D_A	$D_{D \text{ u. } F}$
-87	3,9	29,0

Bei höheren Temperaturen erhielt ich sehr schlechte Minima, anscheinend wegen zu grosser Leitfähigkeit, was noch näherer Aufklärung bedarf.

2. In der folgenden Tabelle möchte ich, was ich früher versäumt habe, die von Heerwagen¹⁾ und Drude²⁾ gefundene Variation der Dielectricitätsconstante des Wassers mit der Temperatur über 0° bis + 76° mit der von mir gefundenen Formel³⁾

$$D = 372 \cdot e^{-\frac{T}{190}}$$

vergleichen:

Temperatur	Dielectricitätsconstanten		
	Drude	Heerwagen ⁴⁾	ber. Abegg
+ 0,2°	87,3	86,95*	89
4,1	86,02	85,55	86,5
7,9	84,49	84,17	85
11,6	83,41	82,83	83
16,9	81,20	80,90	80,5
25,8	77,99	77,70*	77
39,7	73,44	72,66*	71,5
45,4	71,28	70,60*	69,5
49,8	70,01	69,0*	68
54,8	68,60	67,21*	66
59,7	67,17	66,02*	64,5
66,0	66,02	63,14*	62,4
70,1	64,83	61,66*	61
72,8	63,68	60,66*	60
76,3	62,82	59,41*	59,3

1) Heerwagen, Wied. Ann. **49**. p. 278. 1893; nach Dewar und Fleming l. c.

2) Drude, Wied. Ann. **59**. p. 50. 1896.

3) Abegg, Wied. Ann. **60**. p. 58. 1897.

4) Die Heerwagen'schen Werthe * oberhalb 20,75° und unterhalb 4,7° sind aus der von ihm gegebenen Interpolationsformel extrapolirt.

Wie man sieht, giebt die Formel die Beobachtungen, namentlich die Heerwagen'schen mit recht befriedigender Annäherung wieder, und schliesst sich vielleicht noch besser an, wenn durch weitere Messungen für die Constante „190“ im Exponent der Formel ein möglicherweise genauerer Werth ermittelt sein wird.

Göttingen, 4. August 1897.

(Eingegangen 20. Juli 1897.)